

犠牲結合原理の確立による多様な高靱性ソフトマテリアルの創出

(北大先端生命) 龔 劍萍

Creation of Diverse Soft Materials with High Toughness by Sacrificial Bond Principle (*Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University*), Jian Ping Gong

In this lecture, we will review the strengthening and toughening of soft materials such as polymer gels and elastomers based on the molecular design concept of sacrificial bonds established by the author's group in recent years. Furthermore, we will demonstrate that this sacrificial bond principle can be extended to mesoscale and macroscale structures for developing various tough composite materials.

Keywords: *Soft Materials; Sacrificial Bonds; High Strength; High Toughness; Composite Materials*

今世紀の初めに、環動ゲルやダブルネットワーク (DN) ゲルなどが創製されたことを機に、世界的に高強度ソフトマテリアル研究が盛んに行われている。筆者らのグループはソフトマテリアルを高靱性化する犠牲結合原理を確立し、様々な可逆・不可逆な犠牲結合をゲルやエラストマーに導入することで、多様な高強度・高靱性ソフトマテリアルの創製に成功している。最近、この犠牲結合の概念をメゾスケールやマクロスケールに拡張し、より一般的なソフトマテリアルの強靱化原理の確立に取り組んでいる。本講演はその一部を紹介する。

「犠牲結合原理」とは、材料に壊れやすい結合があると、この結合が内部で広い範囲で壊れることによって、応力集中が避けられ、かつ沢山のエネルギーが散逸されるため、全体が強靱になることである[1,2]。この壊れやすい結合は犠牲結合という。この原理に基づき、材料に弱い結合や脆い構造を犠牲結合として意図的に導入することで、材料の靱性を増大させることができる。

犠牲結合原理を証明するために、筆者らはまずイオン結合に注目した[3-5]。正・負電荷のイオン性モノマーを化学量論比近く共重合した Polyampholyte(PA)を創製し、その強靱化を図った[3]。この場合、ゲルのバルク形状は化学架橋や物理的絡み合いで形成された高分子網目によって記憶され、イオン結合は犠牲結合として働くため、単一の高分子網目でも二種類の架橋構造 (静的架橋と動的架橋) で高靱性化となる考えである。高濃度で合成した PA は、水中で安定なイオン結合を形成し、高靱性を示すゲルとなった。このゲルは引張試験において降伏現象やヒステリシス現象が観測され、イオン結合は犠牲結合として機能していることを示唆する。可逆的なイオン結合を持つ PA ゲルは、その犠牲結合としての効果により、ある種の工業用ゴム並みの高い引張破断応力 (~ 4 MPa) および引裂エネルギー ($\sim 4,000$ J/m²) を示す。これらの値は、共有結合を犠牲結合とする DN ゲルと同等である。また、共有結合が犠牲結合とする DN ゲルと異なり、PA ゲルは破壊された犠牲結合が時間と共に自己回復するため、ゲルは繰り返し試験に対して、高い耐久性、自己回復能を示している。さらに、ゲルを切断後に断面を室温で接合させておくと、断面が自発的に接着するという自己修復能を示す[4]。最適な組成のゲルでは、その修復率は 99%にも及んだ。PA ゲルは「何度でも使える材料」として利用出来る。

筆者らは、さらに疎水性-親水性-疎水性という構造を有するトリブロックコポリマーを用いて、ダブルネットワーク物理ゲルを創製した[6]。トリブロックコポリマーは水中で両端の疎水性部位が「疎水性相互作用」により凝集し、物理ゲルを形成する。このゲルを基本骨格とし、その内部に第 2 成分である非架橋なポリアクリルアミドを導入した。トリブロックコポリマーの親水性部位とポリアクリルアミドが「水素結合」という比較的弱い結合を作り、トリブロックコポリマーとポリアクリルアミドからなる DN ゲルが形成される。本ゲルを構成する 2 つの物理結合を制御することによって、極めて高強度・高タフネスなハイドロゲルを得ることに成功している。具体的には、ゴムに匹敵する強さ (引張

破断応力 10 MPa (メガパスカル)) とタフネス (引裂エネルギー 2850 kJ/m²)、こんなにやくの 100 倍の硬さ (引張弾性率 14 MPa) などの優れた物性を示しました。また、このゲルの大きな特徴は、600%の破断歪まで応力が変形の大きさに比例して増大することである。このような大変形まで線形応答を維持する材料は極めてユニークである。

筆者らは、3000 層も積層した高分子二分子膜を一軸配向した状態で PAAm ゲルに導入ことに成功している[7-9]。この軟(PAAm 網目)・硬(二分子膜)積層構造を有するゲルは、亀裂の伝播に対して単独の PAAm ゲルより遥かに高い抵抗を示し、高い靱性を示す。これは、二分子膜構造が力学変形で壊れ、可逆的な犠牲結合として機能していることを示唆している。ゲルの高次構造が優れた創発機能を生み出す。一軸膨潤、数十倍も異なる弾性率の異方性、美しい構造色など、従来のアモルファス構造のゲルには無い機能を持つ。

筆者らはさらに硬い相と柔らかい相からなるメソスケールの相分離構造を有する高分子ゲル[10]、低融点金属が骨格とするマクロな DN ゲル[11]などを創製し、これらの材料も硬い相分離相、金属骨格が先に壊れることによって靱性が大きく増大することを解明している。最近筆者らは「犠牲結合による強靱化原理」をソフト/ハード複合材料にも拡張した。高靱性ゲルやエラストマーをマトリックス相と、硬いガラス繊維や炭素繊維を骨格として複合させ、金属や繊維強化プラスチックなどの既存の高靱性材料を凌駕した超靱性「繊維強化ソフトマテリアル」の創製に成功している[12-14]。

これらの研究は、犠牲結合原理をナノスケールの分子構造からメソスケールやマクロスケール構造に拡張でき、高靱性材料設計の普遍原理として応用できることを示す。

参考文献

- 1) Gong, J. P. *Soft Matter* 6, 2583 (2010).
- 2) Gong, J. P. *Science* 344, 161(2014).
- 3) Sun, T. L., Kurokawa, T., Kuroda, S., Ihsan, A. B. Akasaki, T., Sato, K., Haque, M. A., Nakajima, T., Gong, J. P. *Nature Mater.*, 12, 932 (2013).
- 4) Ihsan, A. B., Sun, T. L., Kurokawa, T., Karobi, S. N., Nakajima, T., Nonoyama, T., Roy, C. K., Luo, F., Gong, J. P. *Macromolecules*, 49, 4245(2016).
- 5) Luo, F., Sun, T. L., Nakajima, T., Kurokawa, T., Zhao, Y., Sato, K., Ihsan, A., B., Li, X. F., Guo, H. L., Gong, J. P. *Adv. Mater.* 27, 2722 (2015).
- 6) Zhang, H. J., Sun, T. L., Zhang, O. K., Nakajima, T., Nonoyama, T., Kurokawa, T., Ito, O., Ishitobi, H., Gong, J. P. *Adv. Mater.*, 28, 4884(2016).
- 7) Haque, M. A., Kamita, G., Kurokawa, T., Tsujii, K., Gong, J. P. *Adv. Mater.*, 22, 5110(2010).
- 8) Haque, M. A., Kurokawa, T., Kamita, G., Gong, J. P. *Macromolecules* 44, 8916 (2011).
- 9) Yue, Y. F., Kurokawa, T., Haque, M. A., Nakajima, T., Nonoyama, T., Li, X. F., Kajiwar, I., Gong, J. P. *Nature Commu.*, 5, 4659 (2014).
- 10) Sato, K., Nakajima, T., Hisamatsu, T., Nonoyama, T., Kurokawa, T., Gong, J. P. *Adv. Mater.*, 27, 6990(2015).
- 11) Takahashi, R.; Sun, T. L.; Saruwatari, Y.; Kurokawa, T.; King, D. R.; Gong, J. P.; *Adv. Mater.*, 30(16), 1706885 (2018).
- 12) King, D. R.; Sun, T. L.; Huang, Y.; Kurokawa, T.; Crosby, A. J.; Gong, J. P.; *Mater. Horiz.*, 2, 584-591(2015)
- 13) Huang, Y.; King, D. R.; Sun, T. L.; Nonoyama, T.; Kurokawa, T.; Nakajima, T.; Gong, J. P.; *Adv. Func. Mater.*, 27, 1605350 (2017)
- 14) Cui, W.; King, D. R.; Huang, Y.; Chen, L.; Sun, T. L.; Guo, Y. Z.; Saruwatari, Y.; Hui, C. Y.; Kurokawa, Y.; Gong, J. P.; *Adv. Mater.*, 32(31), 1907180 (2020)